A1 基合金の超高圧力溶融実験における 不純物の混入防止と融点検出の技術[†]

近 藤 巖^{*} 妹 尾 允 史^{**} 高 橋 裕^{**}
小 竹 茂 夫^{**} 松 室 昭 仁^{***}

Experimental Techniques to Prevent Impurity Contamination and to Measure Fusion Temperature of Aluminum Alloys at High-Pressure

by

Iwao KONDO^{*}, Masafumi SENOO^{**}, Yutaka TAKAHASHI^{**},
Shigeo KOTAKE^{**} and Akihito MATSUMURO^{***}

High-pressure treatment was carried out for Al-based alloys in the range of room temperature to 1300°C. The pressure was applied up to 7GPa by using a cubic-anvil device. A cylindrical bulk sample was placed into a boron nitride capsule and inserted into a carbon tube heater. Metal disks were attached on the top and bottom of the heater for the electrical contact with an external power supplier. Pyrophyllite was used as a pressure medium to attain quasi-hydrostatic condition.

(1) A large amount of impurity was introduced into the specimen from the metal disk when the specimen was molten. Such a trouble never occurred if the specimen was kept solid during the treatment. Since a few small cracks were inevitably produced in the capsule and the heater by pressing, the encapsulated liquid metal oozed from the capsule through them, reached the disk and reacted. Such contamination was avoidable when disks made of graphite was used. (2) The electric conductivity of the heater altered when the liquid metal exuded and contacted the heater. The corresponding signal can be sensitively detected by monitoring the voltage and current of heater when elevating temperature, indicating the emergence of liquid phase. It was applicable as the easy measurement of specific temperature in fusion-related phenomena such as melting and eutectic reaction.

Key words: Aluminum alloy, High-pressure, Melting process, Impurity contamination, Inert electrode, Fusion temperature, Heater power

1 緒 言

圧力は物質を支配する重要な因子であり、地球物理、材料の高圧物性、新物質の創製など幅広い分野で研究手段として活用されている。ところが GPa オーダを境として大掛かりな装置や高度の技術が必要となるため、特殊実験として位置付けられている。

著者らはこれまで、Al-Si¹⁾、Al-Ti²⁾、Al-Fe³⁾、Al-Pb系⁴⁾などの Al 基合金に高圧力高温処理を施し、その機械的・物理的性質について調べてきた。圧力の体積効果により固溶限を拡大し、常圧では得られない過飽和固溶体を作製することが目的である。

これらの実験ではすべて固相状態の試料を対象としてきた。ところが、試料をまず高圧力下で溶融させ液相単相にしておき、それを急冷凝固させることはさらに溶解度を増加させる可能性があると考えている。高圧力状態では拡散が著しく遅くなるため、凝固時に拡散による相分離が追いつかない場合は均一組織が凍結されるからで

ある。このため最近、溶融実験にも着手している。

この際に、以下のことが新たに問題となった。

- (1) 試料の著しい汚染、不純物の混入。
- (2) 溶融現象の検出方法。

これらのことは、常圧下で実験を行うのであれば、対策を講じるのは簡単であるが、高圧力実験ではかなりの困難が伴う。しかし、溶融実験を行うためには絶対に解決しておかねばならない事項といえる。本報では、これらの原因を調査し、それに対して行った技術的工夫について述べる。

2 超高圧力発生装置の構成および温度と圧力の検定

2・1 超高圧力発生装置

著者らは、立方型超高圧力発生装置 DIA15 を用いて超高圧力高温処理（最大圧力 7GPa、最大温度 1500°C）を行っている。⁵⁾ 対向する 6 個のアンプルにより、中心部に準静水圧的高圧状態を発生させ、この圧力は、

Ba_I→II (2.55GPa), Tl_{II}→III (3.67GPa) および Ba_I→II

† 原稿受理 平成 9 年 8 月 26 日 Received Aug. 26, 1997

* 正 会 員 大同工業大学工学部機械工学科 〒457-8531 名古屋市南区大同町, Dept. of Mech. Eng., Daido Inst. of Tech., Minami-ku Nagoya, 457-8531

** 正 会 員 三重大学工学部機械工学科 〒514-8507 津市上浜町, Dept. of Mech. Eng., Mie Univ., Kamihama-cho, Tsu, 514-8507

*** 正 会 員 名古屋大学大学院工学研究科マイクロシステム専攻 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, Dept. of Micro System Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

(5.50GPa) の相転移⁶⁾を圧力定点として電気抵抗法により検定した。

2・2 高圧力セル

Fig. 1 に試料を納める高圧力セルの構造を示す。(5)の圧力媒体は圧力発生効率を高めるために、適切な圧縮率を持ち、熱的に安定で融点が高く、均一圧力を試料に伝達するために塑性流動が容易な材料であることが要求される。また、内部にヒータを組み込んで加熱するため、熱伝導率および電気伝導率が小さいことも必要である。このような条件からパイロフィライトを用いている。高圧力による体積収縮を見込んで一辺 20mm の立方体を成形する。さらに水分を除去するため 500℃で 1 時間の焼成を行った。

圧力媒体の中心部には、試料を加熱するため円筒状の(3)カーボンヒータを挿入する。これに外部からアンビルを介して電流を流すために(1)銅リングと(2)導電性のディスクを上下に組み込む。このディスクより、銅リングとカーボンヒータ間の電氣的接触が良好となり、接続部での局所的な発熱を避けることができる。また、試料との電気絶縁のため、試料は六方晶 BN の(6)カプセルに納める。これらのヒータおよびカプセルも 1000℃で 2 時間の焼成を行う。

2・3 温度の検定

閉ざされた局所空間の温度を測定するには熱電対により行う以外手段はないが、それすらも高圧力印加途中に細線が引きちぎられることが頻々と起こる。高圧力セルの構造を工夫することによりある程度この障害を軽減することも可能であるが、その場合は試料寸法が制約を受ける。このため予め、投入電力と温度の関係を検定し、前者から後者を推定するのが簡便である。

Fig. 1. High-pressure cell assembly: (1) copper ring leads, (2) electric conducting disks (Mo, Pt, stainless steel or graphite), (3) carbon heater, (4) specimen, (5) pyrophyllite and (6) boron nitride capsule.

Pt/Pt-Rh 熱電対を組み込んだセルでの測定では、500～1300℃の範囲で温度と電力はほぼ直線関係であった。また、段階的に電力を増加させた場合、上昇した温度はすぐに一定値を示した。このことは、高圧力セルからアンビルへの熱の逃げが、伝熱理論で良く知られているように、

$$P \propto (T_c - T_a)$$

で表され(ただし、P: 投入電力すなわち発熱量, T_c : 高圧力セルの温度, T_a : アンビルの温度(アンビルの熱容量が大きい場合室温)), アンビルの熱伝導性が良いのですぐに定常状態に達するためと考えられる。

3 高圧力溶融した Al 基合金の不純物混入について

3・1 金属をディスクに用いた場合

前章で述べた方法により Al 基合金の固相試料の高圧力実験を行っていた際は不都合がなかった。ところが、溶融実験においては試料の不純物汚染が問題となった。Fig. 2 に Al-7.2mass%Pb 合金の例を示す。

この試料は、

- (1) 大気溶解, 金型鑄造により母合金を調整する。
 - (2) 旋盤加工により $\phi 3 \times 3$ mm の円柱体に成形する。
 - (3) Mo のディスクより Fig. 1 の高圧力セルを構成する。
 - (4) 5.4GPa, 約 1000℃の条件で溶融する(融解の確認については第 4 章で述べる)。
 - (5) ヒータ電流を切ることにより急冷する。
- の手順により作製された。

Fig. 2 (a) に示す SEM 像においてデンドライト組織が観察され、このような組織は処理前の合金および固相状態で高圧力処理した試料には見られない。Fig. 2 (b) の EPMA による元素分析マッピングからは、この部分から Mo が検出された。したがって、不純物として Mo が混入し、この部分は Al と Mo の金属間化合物であると考えられる。

同様にステンレス鋼製および Pt 製のディスクも試みたが、試料中からはそれぞれ Fe および Pt が検出され、数% 以上の汚染は無視できる量ではなかった。これらの不純物元素は高圧力処理時にディスクよりもたらされたのは確かであり、Al 基合金の溶融実験において金属製のディスクを用いるのは好ましくない。

3・2 汚染の原因とその対策

不純物の侵入の経路を調べるため、溶融実験後の高圧力セルを水平に切断し、各部分の損傷状況を観察した。Fig. 3 (a) および (b) はその全体および拡大像であり、矢印で示したように、BN カプセルおよびカーボンヒータに割れが存在した。そして、試料はカプセルの外部に漏れていた。

これより、汚染の過程は次のように推測される。Fig. 1 に示した高圧力セルはカプセル内で溶融が起こっても外部に融液が出ることはない程度のはめあい精度で加工されている。ところが、この割れにより融液はカプセルとヒータの間に染み出しディスクに到り、試料とディスク間に経路ができる。これを伝わって金属製のディスクか

Fig. 2. (a) SEM image of Al-7.2mass%Pb alloy after high-pressure melting treatment. Note that disks made of molybdenum were used. (b) Corresponding EPMA picture mapped with Mo signal.

ら不純物元素が試料に拡散してくる。

この対策としてまず考えられるのが、BN カプセルが割れないようにすることであるが、これは技術的に不可能といえる。つまり、割れの原因を列挙すると、

(1) Fig. 1 の高圧力セルは常圧時に応力が加わらないように構成されている。ところが各部分の材質が異なるため弾性係数も異なる。したがって、高圧力時に各部分は一様に収縮するわけではなく、応力集中が発生する箇所が出て来る。

(2) 立方型の圧力発生においても完全な静水圧状態ではない。印加荷重の絶対量が大きいため、アンビルの加圧軸の極くわずかな狂いによっても、セル内に大きなせん断力が発生し、ぜい性的なカーボンや BN に割れを生じさせるには十分である。

(3) 試料が溶融時に体積膨張を起こすためカプセルが破裂する。

などが考えられ、高圧力セルの加工精度をさらに向上させることなどでは対処できないからである。このためディスクの材質をグラファイトに代えることを試みた。溶融 Al は非常に活性であるが、グラファイトとはほとんど反応せず、互いの溶解度も非常に低い点に着目したためである。実際に純 Al に対して溶融実験を行い処理後の試料の元素分析を行った。EPMA の測定限界において不純物元素は検出されず、この問題は解決することができた。なおディスクの材質としては Al と反応しない

Fig. 3. Cross-sectional appearance of pressed cell after melting experiment. (1) graphite heater, (2) BN capsule, (3) specimen (pure Al) and (4) pyrophyllite. Cracks in the graphite heater and the BN capsule are marked with arrows in a lower enlarged picture. Molten aluminium oozed from the BN capsule through the cracks.

材質であればさえ良いというわけではなく、銅リングとカーボンヒータを電氣的に接続しているため良導電性も備えていなければならないことを付記する。そして、溶融実験の場合のみグラファイトディスクを用いるべきであり、固相実験には塑性変形しやすい金属製ディスクの方がその役割 (2・2 節参照) に適している。

4 Al 基合金の融点検出について

溶融実験においても 1 つ大切なことは、高圧力セル内部の試料の状況を把握することである。固相、固液共存もしくは液相状態であるかは、周囲が囲われた状態では容易に知ることができない。純金属においては、その多数において融点の圧力依存性が測定され、参考にすることができる。ところが、2 元系以上の合金においては、ほとんど調べられていない。この理由として、組成というパラメータが加わるだけで実験回数が膨大となることや、合金においては溶け始めと終りの温度 (固相線と液相線) が存在し、この 2 点を感度よく検出するのが困難なことなどが挙げられる。

この測定法としては、(1) 電気抵抗法、(2) X 線回折法、(3) 微細組織を観察する方法などがあるが、いずれも非常な労力を要する。(1) においては、4 本のリード線を外部に断線させずに取り出すのが大変である。(2) においては、狭い隙間から高圧力セルを貫いて X 線を入出させるため強力 X 線源が使える環境でなければならない。(3) においては、保持温度を変えて急冷した試料を系統

的に作製し, その組織から溶融状況を推定しなければならないためである。

前章では Al 合金の溶融時に融液の一部がヒータにまで到ることについて述べた。これにより, ヒータ電力に変化が生じ, 溶融開始の信号を外部で容易に検知できることに気づいた。以下では, 純 Al および Al-Cu 合金を例として融点を測定した結果およびこの手法の妥当性について述べる。

4・1 試料の作製およびヒータ電力の測定法

試料は純 Al と Al-15mass%Cu を準備した。後者の試料は常圧における共晶組成であり, 純 Al および Al-50mass%Cu を所定の組成に秤量し, 鋳造法によりインゴットを得た。これらを旋盤で円柱体に加工後, 高圧力セルに組み込んだ。

ヒータ電力は電流と電圧の両方を測定した。前者においては, 通常の交流大電流の計測に良く用いられるように, 導線周りにコイルを巻き付け, それに発生する誘導起電力により間接的にヒータに流れる電流値を測定した。後者においては, 高圧力セルの銅リング端子に接触する上下のアンプルの間の電圧を測定した。電力は電流×電圧で求められ, この場合はアンプルとヒータのジュール発熱量の和である。しかしアンプルの抵抗値はヒータと比べて十分に小さいため, この電力はヒータの正味の発熱量と見なせる。

4・2 測定結果

Fig. 4 に両試料の 5.4GPa の圧力状態における昇温時のヒータ電流 I と電力 P の関係を示す。上部には 2・3 節で述べた検定曲線を用いて, 温度に換算したスケールも示した。

カーボンヒータの抵抗値を R とすると, I と P の間には $P = RI^2$ が成り立つため, R が温度によらず一定値であ

るとすると両者の関係は放物線的である。ところが測定値がこの関係を完全には満たさないことは, 温度上昇に伴い R が徐々に変化しているためである。一方, 純 Al においては 980°C 近傍, Al-15mass%Cu では 720°C 近傍で急激に曲線が上に曲がる異常が起こった。これは溶融開始の信号と考えられる。溶融により生じた融液がカプセルの割れを通じてヒータに接触・導通すると R は低下し, このため I が増加すると考えられるからである。また, 電圧 V は, ヒータ電源とアンプルを接続する導線の抵抗値を R' として, ヒータ電源の電圧を $R:R'$ に比例分配するため, 接触による R の低下に伴って低下するはずである。実際に測定された V は低下し, 電圧値によってもこの異常は検出できる。

溶融を検知していることの信頼性は,

(1) 純 Al と Al-15mass%Cu で異なった温度に折れ曲がりが出るため, 装置的なものではない。

(2) 同一の試料では再現性がある。

(3) 5.4GPa での純 Al の融点は 930°C 程度⁷⁾ Al-Cu は 716°C 程度⁸⁾であり, 測定結果とほぼ一致する, などの事実からも支持される。

4・3 考察

(1) 常圧において Al-Cu 系は, Al の 1 次固溶体と Al_2Cu 相が共晶系を形成し, 5.4GPa の圧力下でも依然として共晶系と考えられている。⁹⁾したがって, 前節で得られた Al-15mass%Cu の溶け始めの温度 720°C はこの圧力における共晶温度を意味し, 常圧での共晶温度 545°C より約 175°C 上昇する。

(2) Fig. 4 中の測定曲線において, それぞれ 1100°C および 920°C 近傍にも折れ曲がりが見られるが, これは溶融の終了を意味するものではない。純物質においては 1 点の温度で固相から液相に変化し, 溶け始めと終りの温度の間に幅がないが, 純 Al の測定結果はそうっていないからである。したがって, この測定では最初の折れ曲がりに対応する溶け始めの温度のみに意味があると考えられる。

(3) 過去, H. Mii, M. Senoo と I. Fujishiro⁵⁾は, 電気抵抗法による精密測定で, 純 Al の 5.4GPa の融点を 970°C と決定した。Fig. 4 で得られた値はこの値と良く一致するが, このことは 970°C が正しいことを必ずしも意味しない。今回の実験では同一の高圧力装置を使い, 最近に測定した検定の結果も変化していないためほぼ同じ曲線を用いて校正しているからである。したがって, 試料の電気抵抗測定の実験とヒータ出力の異常が同時に検知されれば, 同じ測定値を得ることになる。このため溶融の検出方法に依らず, 事前の検定を不注意に行った場合はすべての測定値が系統的にずれるため, 同一装置内では整合性がとれても, 他の装置を用いた結果とはずれが生じることは注意を要する。高圧力実験においては常に検定による温度および圧力の絶対値の精密決定およびそれと可能な限り同条件で試料合成を行う努力が必要といえる。

Fig. 4. Change of electric current supplied to carbon heater during heating in the high-pressure melting of pure Al and Al-15mass%Cu at 5.4GPa. The power of the heater is transformed into temperature in an upper axis. The fold of curves indicates the beginning of fusion.

5 結 言

Al 基合金の溶融実験より以下の知見を得た。

(1) 高压力処理時のセルの部分的な割れは不可避な現象であり、この割れを伝わって溶融した融液はディスクにまで染み出す。Al は活性な金属であるため、ディスクの材質として金属を用いた場合はこれと反応し、試料内に不純物が混入する。グラファイトを用いることにより、この汚染を防止することができた。

(2) 溶融時にヒータにまで染み出した融液はヒータの抵抗値を変化させる。このことは外部においてヒータ電力の変化として感度良く検出される。これにより溶解が関係した反応の開始温度を決定することができ、高压力状態図の作成に応用できる。

参 考 文 献

- 1) 妹尾允史, 西村 融, 近藤 巖, 宮下和久, 日本機械学会論文集, **A-51**, 184 (1985).
- 2) 松室昭仁, 近藤 巖, 妹尾允史, 日本機械学会論文集, **A-56**, 453 (1990).
- 3) 近藤 巖, 松室昭仁, 妹尾允史, 岡田健三, 塩田正彦, 日本機械学会論文集, **A-60**, 1551 (1994).
- 4) 近藤 巖, 妹尾允史, 高橋 裕, 小竹茂夫, 松室昭仁, 材料, **46**, 1319 (1997).
- 5) H. MII, M. Senoo and I. Fujishiro, Jpn. J. Appl. Phys., **15**, 777 (1976).
- 6) 秋本俊一, “超高压高温実験と地球深部物質, 岩波講座地球科学 2, 地球の物質科学 1 (高压高温の世界)”, 秋本俊一, 水谷 仁編, p.157 (1978) 岩波書店.
- 7) 金子武次郎, 三浦成人, 日本金属学会報, **8**, 473 (1969).
- 8) 藤城郁哉, 妹尾允史, 野村由司彦, 日本金属学会秋期大会講演概要, p. 280 (1977).
- 9) 妹尾允史, 日本塑性加工学会誌, **27**, 464 (1986).